

ABRASIVE COMPOSITION

Patent Number: JP2003100678

Publication date: 2003-04-04

Inventor(s): TAKEDA TOSHIRO; OGAWA TOSHIHIKO; KIMURA MICHIO

Applicant(s): SUMITOMO BAKELITE CO LTD

Requested Patent: JP2003100678

Application Number: JF20010292758 20010926

Priority Number(s):

IPC Classification: H01L21/304; B24B37/00; C09K3/14

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an abrasive composition which can solve the problem that, when a semiconductor device having copper films and a tantalum compound is polished, the polishing selection rates against the copper and tantalum compound become insufficient and, when the polishing selection rate against the copper is raised, copper films in wiring grooves or holes are over-polished or the surface smoothness of the copper films is impaired.

SOLUTION: This abrasive composition is composed of an abrasive, benzotriazole, tartaric acid, hydrogen peroxide, polyvinyl alcohol, and water. The abrasive is composed of at least one kind selected from among fumed silica, colloidal silica, fumed alumina, and colloidal alumina. The primary particles of the abrasive have a particle diameter of 0.01-0.2 μm . In addition, the concentration of the abrasive in this composition is adjusted to 5-30 wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-100678

(P2003-100678A)

(43)公開日 平成15年4月4日(2003.4.4)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 L 21/304
B 24 B 37/00
C 09 K 3/14

識別記号
6 2 2
5 5 0

F I
H 01 L 21/304
B 24 B 37/00
C 09 K 3/14

コード(参考)
6 2 2 D 3 C 0 5 8
H
5 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-292758(P2001-292758)
(22)出願日 平成13年9月26日(2001.9.26)

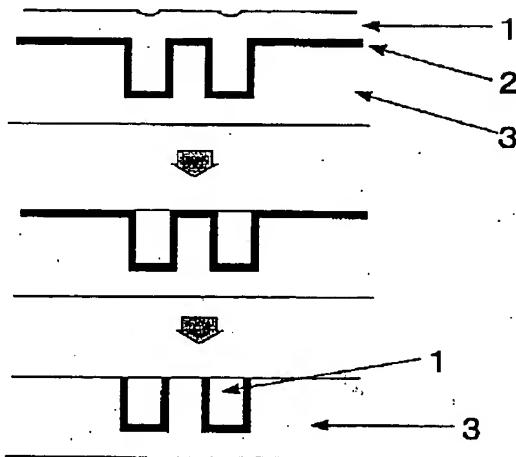
(71)出願人 000002141
住友ペークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号
(72)発明者 竹田 敏郎
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内
(72)発明者 小川 俊彦
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内
(72)発明者 木村 道生
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内
Fターム(参考) 3C058 CB01 CB10 DA02 DA12 DA17

(54)【発明の名称】 研磨用組成物

(57)【要約】

【課題】 銅膜およびタンタル化合物を有する半導体デバイスを研磨すると、銅とタンタル化合物の研磨選択比が充分でなかったり、銅に対する選択比を高めると配線溝や孔の銅膜が削られ過ぎたり、銅膜表面の平滑性が損なわれる等の問題があり、これらの問題点を改善した研磨用組成物を提供する。

【解決手段】 研磨材、ベンゾトリアゾール、酒石酸、過酸化水素、ポリビニルアルコール及び水よりなる研磨用組成物であり、研磨材が、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナ、およびコロイダルアルミナのうち少なくとも1種類からなり、研磨材の一次粒子が0.01~0.2μmであり、研磨用組成物中の研磨材の濃度が5~30重量%である研磨用組成物である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 研磨材、(B) ベンゾトリアゾール、(C) 酒石酸、(D) 過酸化水素、(E) ポリビニルアルコールおよび(F) 水よりなる研磨用組成物であり、該研磨材が、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナ、およびコロイダルアルミナのうち少なくとも1種類からなり、該研磨材の一次粒子が0.01~0.2μmであり、研磨用組成物中のそれぞれの濃度が該研磨材で5~30重量%、該ベンゾトリアゾールで0.01~3重量%、該酒石酸で0.05~5重量%、該過酸化水素で0.03~5重量%、該ポリビニルアルコールで0.05~3重量%であることを特徴とする研磨用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体、各種メモリーハードディスク用基板等の研磨に使用される研磨用組成物に関し、特に半導体のデバイスウエハーの表面平坦化加工に好適に用いられる研磨用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス業界の最近の著しい発展により、トランジスター、IC、LSI、超LSIと進化してきており、これら半導体素子に於ける回路の集積度が急激に増大するに伴って半導体デバイスのデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、パターン形成面の平坦性はますます厳しくなってきている。

【0003】一方で配線の微細化による配線抵抗の増大をカバーするために、配線材料としてアルミニウムやタングステンからより電気抵抗の小さな銅配線が検討されてきている。しかしながら銅を配線層や配線間の相互接続に用いる場合には、絶縁膜上に配線溝や孔を形成した後、スパッタリングやメッキによって銅膜を形成して不要な部分を化学的機械的研磨法(CMP)によって絶縁膜上の不要な銅を取り除く必要がある。

【0004】かかるプロセスでは銅が絶縁膜中に拡散してデバイス特性を低下させるので、通常は銅の拡散防止のために絶縁膜上にバリア層としてタンタルやタンタルナイトライドの層を設けることが一般的になっている。

【0005】このようにして最上層に銅膜を形成させたデバイスの平坦化CMPプロセスにおいては、初めに不要な部分の銅膜を絶縁層上に形成されたタンタル化合物の表面層まで研磨し、次のステップでは絶縁膜上のタンタル化合物の層を研磨しSiO₂面が出たところで研磨が終了していなければならない。このようなプロセスを図1に示したが、かかるプロセスにおけるCMP研磨では銅、タンタル化合物、SiO₂などの異種材料に対して研磨レートに選択性があることが必要である。

【0006】即ちステップ1では銅に対する研磨レート

が高く、タンタル化合物に対してはほとんど研磨能力がない程度の選択性が必要である。さらにステップ2ではタンタル化合物に対する研磨レートは大きいがSiO₂に対する研磨レートが小さいほどSiO₂の削りすぎを防止できるので好ましい。

【0007】このプロセスを理想的には一つの研磨材で研磨できることが望まれるが、異種材料に対する研磨レートの選択性をプロセスの途中で変化させることはできないのでプロセスを2ステップに分けて異なる選択性を有する2つのスラリーでそれぞれのCMP工程を実施する。通常溝や孔の銅膜の削りすぎ(ディッシング、リセス、エロージョン)を防ぐためにステップ1ではタンタル化合物上の銅膜は少し残した状態で研磨を終了させる。ついでステップ2ではSiO₂層をストッパーとして残ったわずかな銅とタンタル化合物を研磨除去する。

【0008】ステップ1に用いられる研磨用組成物に対しては、ステップ2で修正できないような表面上の欠陥(スクラッチ)を発生させることなく銅膜に対してのみ大きい研磨レートを有することが必要である。

【0009】このような銅膜用の研磨用組成物としては、特開平7-233485号公報に示されているが、アミノ酢酸およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも1種類の有機酸と酸化剤と水とを含有する研磨用組成物である。銅に対して比較的大きな研磨レートが得られているが、これは酸化剤によってイオン化された銅が上記の有機酸とキレートを形成して機械的に研磨されやすくなつたためと推定できる。

【0010】しかしながら前記研磨用組成物を用いて、銅膜およびタンタル化合物を有する半導体デバイスを研磨すると、銅とタンタル化合物の研磨選択性比が充分でなかったり、銅に対する選択性を高めると配線溝や孔の銅膜が削られ過ぎたり、銅膜表面の平滑性が損なわれる等の問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、銅膜とタンタル化合物を有する半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、銅の研磨レートは大きいがタンタル化合物の研磨レートが小さいという選択性の高い研磨用組成物を提供することにあり、更に銅膜表面の平滑性にも優れたCMP加工用の研磨用組成物である。

【0012】

【課題を解決するための手段】(A) 研磨材、(B) ベンゾトリアゾール、(C) 酒石酸、(D) 過酸化水素、(E) ポリビニルアルコールおよび(F) 水よりなる研磨用組成物であり、該研磨材が、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナ、およびコロイダルアルミナのうち少なくとも1種類からなり、該研磨材の一次粒子が0.01~0.2μmであり、研磨用組成物中のそれぞれの濃度が該研磨材で5~30重量%、該ベンゾトリアゾールで0.01~3重量%、該酒石酸で

0.05~5重量%、該過酸化水素で0.03~5重量%及び該ポリビニルアルコールで0.05~3重量%である研磨用組成物である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明はかかる上記の問題点を解決するために種々検討した結果、特定の研磨材、化合物、酸化剤および水を含有する研磨用組成物を用いることにより、銅膜に対する研磨レートが大きく、タンタル化合物に対する研磨レートが小さい、高い選択性を得ることができる銅膜表面の平滑性にも優れた結果が得られることを見いだし、発明を完成するに至ったものである。

【0014】本発明に用いられる研磨材は、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナおよびコロイダルアルミナのうちから選ばれた少なくとも1種類からなるものである。これらのものを単独或いは任意に組み合わせ用いることができる。組み合わせや比率などは特に限定されるものではない。

【0015】また、これらの研磨材は被研磨物表面に研磨材起因のスクラッチの発生を防止したり、保存中に沈殿して組成変化するがないように粒子径がそろい、径の小さなものが好ましい。研磨材の一次粒子径は走査型電子顕微鏡によって観察することができ、粒子径としては、0.01~0.2μmの範囲にあることが好ましい。0.01μmより小さく研磨レートが大きくなりにくくので好ましくなく、0.2μmを超えると被研磨物表面にスクラッチを発生しやすくなったり、タンタル化合物の研磨レートを押さえることが難しくなるので好ましくない。

【0016】また研磨材の研磨用組成物中の濃度は5~30重量%であることが望ましい。研磨材の濃度が5重量%未満であれば機械的な研磨能力が減少し研磨レートが低下するので好ましくなく、30重量%を超えると機械的研磨能力が増大してタンタル化合物の研磨レートをおさえることができなくなり、選択性が低下するので好ましくない。

【0017】本発明の研磨用組成物は、ベンゾトリアゾールを含有する。研磨用組成物中の濃度は0.01~3重量%であることが望ましい。ベンゾトリアゾールの量が0.01重量%未満であると銅膜の研磨レートが大きくなってしまって研磨面の制御が難くなったり、過研磨になりやすいので好ましくなく、3重量%を超えると銅膜の研磨レートが小さくなるので好ましくない。

【0018】本発明の研磨用組成物は酒石酸が含まれる。本発明における酒石酸は、銅とのキレートを形成し、銅の研磨速度を制御しやすくなるので好ましい。酒石酸の添加量については、研磨用組成物中0.05~5重量%の範囲で使用する。0.05重量%未満ではキレート形成効果が不十分であり、5重量%を超えると研磨速度が制御できなくなり過研磨になるので好ましくない。

【0019】本発明の研磨用組成物は過酸化水素を含有する。本発明における研磨用組成物において過酸化水素は酸化剤として作用しているものである。過酸化水素は銅膜に対して酸化作用を発揮し、イオン化を促進することによって銅膜の研磨レートを高める働きがあるが、研磨用組成物中の濃度は0.03~5重量%であることが望ましい。この範囲の濃度から高くなても低くなり過ぎても銅膜の研磨レートが低下するので好ましくない。

【0020】本発明の研磨用組成物はポリビニルアルコールを含有する。本発明における研磨用組成物においてポリビニルアルコールは研磨剤を均一に水中に分散させる効果があり、長期間保存しても研磨剤が沈降しにくく、二次凝集してスクラッチを発生しやすくするのを防ぐことが可能となる。添加量は研磨用組成物中の濃度で0.05~3重量%になる範囲が好ましく、0.05重量%未満では分散効果に乏しく、3重量%を超えるとスラリーの粘度が高くなり研磨作業性が低下するので好ましくない。

【0021】本発明の研磨用組成物の媒体は水であり、イオン性不純物や金属イオンを極力減らしたものであることが望ましい。研磨用組成物中の水の量は、80~94重量%である。80重量%未満であるとスラリー粘度が高くなり作業性が低下したり、研磨時に発熱したりするので好ましくなく、94重量%を超えると研磨速度が低下したり、研磨選択性が低下するので好ましくない。

【0022】本発明の研磨用組成物は、前述の各成分である研磨材、ベンゾトリアゾール、酒石酸、ポリビニルアルコール等を水に混合、溶解、分散させて製造する。過酸化水素は研磨直前に前述の各成分を混合した混合液に添加、混合して使用する方が好ましい。混合方法は任意の装置で行うことができる。例えば、翼式回転攪拌機、超音波分散機、ビーズミル分散機、ニーダー、ボールミルなどが適用可能である。

【0023】また上記成分以外に種々の研磨助剤を配合してもよい。このような研磨助剤の例としては、分散助剤、防錆剤、消泡剤、pH調整剤、防かび剤等が挙げられるがこれらはスラリーの分散貯蔵安定性、研磨速度の向上の目的で加えられる。分散助剤としてはヘキサメタリン酸ソーダ等が挙げられる。もちろん各種界面活性剤などを添加して分散性を向上させることは言うまでもない。pH調整剤としては酢酸、塩酸、硝酸等が挙げられる。消泡剤としては流動パラフィン、ジメチルシリコンオイル、ステアリン酸モノ、シグリセリド混合物、ソルビタンモノパルミチエート、等が挙げられる。

【0024】

【実施例】本発明を実施例で具体的に説明する。

<実施例1~8、比較例1~7>研磨材としてコロイダルシリカを用い、過酸化水素、ベンゾトリアゾール(BT)、酒石酸、ポリビニルアルコールを表1に示された

濃度になるように0.5μmのカートリッジフィルターで沪過されたイオン交換水に混合し、高速ホモジナイザーで攪拌して均一に分散させて、実施例1～8、比較例1～7の研磨用組成物を得た。過酸化水素については研磨直前に混合して用いた。

【0025】<研磨性評価>被研磨物として6インチのシリコンウエハー上にスパッタリングで2000Åのタンタル(Ta)並びに電解メッキで10000Åの銅を製膜したものを準備し、銅、Ta面を研磨した。

【0026】研磨は定盤径600mmの片面研磨機を用いた。研磨機の定盤にはロデール社製(米国)のポリウレタン製研磨パッドIC-1000/Suba400を専用の両面テープ張り付け、研磨用組成物(スラリー)を流しながら1分間、銅、タンタル膜を研磨した。研磨条件としては加重を300g/cm²、定盤の回転数を40rpm、ウエハー回転数40rpm、研磨用組成物の流量を200ml/minとした。

【0027】ウエハーを洗浄、乾燥後減少した膜厚を求ることにより研磨速度(Å/min)を求めた。タンタルの研磨速度に対する銅の研磨速度の比を選択比とした。また光学顕微鏡で研磨面を観察して研磨状態を調べ以下のランク分けをした。

◎：良好、○：一部でやや平滑不足があるも使用可能、△：平滑性良好なるもスクラッチ発生、×：平滑不足

【0028】評価結果を表1に示した。

【表1】

| 研磨材 (重量%) | 研磨性 | | | | | | | 比選択 | | | | | | |
|---|------|------|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| C1:15 (重量%) | 1 | 2 | 10 | C1:20 (重量%) | C2:10 (重量%) | C3:10 (重量%) | C4:10 (重量%) | C1:10 (重量%) | C1:10 (重量%) | C1:15 (重量%) | C1:15 (重量%) | C1:15 (重量%) | C1:20 (重量%) | C1:20 (重量%) |
| 過酸化水素 H ₂ O ₂ (重量%) | 0.1 | 0.05 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 消石灰 PVA*2 (重量%) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 研磨速度 C _t (Å/min) | 4800 | 5000 | 5100 | 4800 | 4200 | 3800 | 3400 | 3800 | 3200 | 12000 | 12000 | 12500 | 12500 | 12500 |
| 研磨速度 T _s (Å/min) | 40 | 45 | 50 | 40 | 50 | 60 | 40 | 50 | 20 | 400 | 60 | 50 | 500 | 500 |
| 選択比 研磨速度 | 115 | 110 | 102 | 120 | 84 | 72 | 85 | 78 | 60 | 30 | 20 | 50 | 123 | 20 |
| 符号 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ | × | × | ○ | × | ○ | × | △ |

*1)ベンツクリアゾール
*2)ケン化B0%のドビニアルコール
C1:コロイダルシリカ(一次粒子径:0.03μm)
C2:コロイダルシリカ(一次粒子径:0.05μm)
C3:コロイダルシリカ(一次粒子径:0.10μm)
C4:コロイダルシリカ(一次粒子径:0.3μm)

【0029】

【発明の効果】本発明によれば銅膜、タンタル膜を含む半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて銅膜を優先的に研磨可能な研磨液組成物が得られ、半導体デバイスを効率的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】銅膜を形成させたデバイスの研磨プロセスの概略図

【符号の説明】

1. Cu
2. Ta
3. -SiO₂

(5) 003-100678 (P2003-10■8

【図1】

